

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

Preparation of Janus nanosheets using  
layered hexaniobate  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  
their applications to functional materials  
層状六ニオブ酸塩  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を用いた  
Janus 型ナノシートの作製と  
機能性材料への応用

申請者

Ryoko	SUZUKI
鈴木	涼子

応用化学専攻 無機合成化学研究

2019 年 12 月

1つの物質内で2つの異なる化学的性質の表面もつ、Janus材料が注目を集めており、その形状は0次元系では粒子、1次元系ではロッドやシリンダー、2次元系ではシートやディスクに分類される。中でも、Janus型ナノ粒子やJanus型ナノシリンダーは界面化学、磁気応答性材料、ドラッグデリバリーなどの分野における応用が期待されている。一方、高い異方性を有するJanus型ナノシートの多くはポリマー骨格を基本としており有機溶媒中で膨潤しやすいことが課題であることから、無機材料を利用したJanus型ナノシートの作製が期待されている。無機骨格を有するJanus型ナノシートの作製例は少なく、それらはシリカ、グラフェン、粘土鉱物を基材として作製されている。このような無機骨格を有するJanus型ナノシートの作製方法では使用できる官能基の選択肢が限定されること、特に粘土鉱物を出発物質としたJanus型ナノシートでは水中での使用が制限されることが課題となっている。これらの課題を解決した無機骨格を有するJanus型ナノシートの作製法を確立できれば、Janus型ナノシートの応用展開が広がることが期待される。

層状六ニオブ酸塩  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  は、反応性の高い層間Ⅰと反応性の低い層間Ⅱが交互に存在する特異な構造を有する。嵩高いアルキルアンモニウムイオンは層間Ⅰのみで(A-type)、比較的嵩高くないアルキルアンモニウムイオンは層間ⅠとⅡとの両方で(B-type)イオン交換反応が進行する。また A-type および B-type のアルキルアンモニウム層間化合物に有機ホスホン酸のグラフト反応を行うと、それぞれ A-type および B-type の有機ホスホン酸誘導体が作製可能である。よって  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  のアルキルアンモニウム層間化合物の選択により有機ホスホン酸による位置選択的な層表面修飾が可能である。

このような背景から、本論文では  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の層間Ⅰと層間Ⅱの反応性の違いを活用し、ニオブ酸骨格のJanus型ナノシートを得る方法を提案した。本論文の合成は、層間Ⅰと層間Ⅱの層表面を別々の有機ホスホン酸で修飾する、あるいは層間Ⅰの層表面のみ修飾することにより、単層剥離後にJanus型ナノシート化できることを基本戦略としている。有機ホスホン酸同士は分子間縮合しにくく、M-O-P結合が加水分解されにくいことから、2種の有機ホスホン酸を用いる場合、1種目の有機ホスホン酸と2種目の有機ホスホン酸は縮合反応や交換反応は進行せず、層間ⅠとⅡに位置選択的に共有結合によって修飾可能であると考えられる。また様々な官能基を有する有機ホスホン酸が容易に合成可能である。これより  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を出発物質としたJanus型ナノシートは水中での利用が可能であり様々な機能の付与が可能であることが期待される。

本論文は全五章から構成されている。

第一章では、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  と有機分子との反応例と、無機Janus型ナノシートに関する研究をまとめた。これらの報告から従来の無機Janus型ナノシート

の課題を明確化し、これらの課題に対する本研究の位置づけを示した。

第二章では、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  と 2 種の有機ホスホン酸を用いた無機 Janus 型ナノシートの作製を行い、その 2 つの面の性質の違いを調査した。まず、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の層間 I をジオクタデシルジメチルアンモニウムイオンで拡大したのちに親油性のオクタデシルホスホン酸で修飾した。続いて、層間 II をドデシルアンモニウムイオンで拡大したのちに親水性のカルボキシプロピルホスホン酸で修飾した。得られた生成物は  $^{31}\text{P}$  固体高分解能核磁気共鳴分析や組成分析の結果、層間 I の層表面は主にオクタデシルホスホン酸基で、層間 II の層表面はカルボキシプロピルホスホン酸基で修飾されていることが明らかとなった。この生成物をテトラヒドロフラン中に分散させることで単層剥離したナノシート分散液を得た。得られたナノシート分散液を Si ウエハ上にスピコートし、AFM のタッピングモードで観察を行ったところ、トポ像からシート厚みは単層に相当し、Phase 像では位相の異なる 2 種類のナノシートが観察された。この違いはナノシート表面とプローブとの相互作用が 2 種類あることを示している。この結果から、各  $[\text{Nb}_6\text{O}_{17}]$  層の層間 I の面と 層間 II の層表面に異なる有機ホスホン酸基を固定化して剥離することで、ナノシート表裏に異なる化学的性質を持つ Janus 型ナノシートの作製が可能であることが示された。

第三章では、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  から界面活性を有する Janus 型ナノシートを作製した。表面修飾剤としてフェニルホスホン酸とリン酸とを用いることで、水中での分散性と界面活性をナノシートに付与した。第二章と同様の手順で表面修飾を行い、生成物を水中で超音波処理して得られた分散液を Si ウエハ上にキャストして AFM 観察を行った。観察されたナノシートは  $1\mu\text{m}$  程度のシート形状と  $1.9\text{nm}$  の厚みを有していた。この厚みは XRD 分析から推定される単層厚みと同等であったことから単層剥離したシートが得られたと考えられる。分散液の表面張力は 20,000 秒かけて  $59.5\text{mN/m}$  に低下した。この結果は作製した Janus 型ナノシートが界面活性剤として機能することを示し、かつその質量が低分子の界面活性剤よりも非常に大きいことから気-液界面への吸着に時間を要したのではないかと考えられる。またこの Janus 型ナノシート水分散液とトルエンとをホモジナイザーで攪拌することで o/w エマルションが得られた。顕微鏡観察によって油滴の合一により楕円形の油滴が観察されたことから合一過程が遅く進行することが推定された。また、1 時間以内に油滴の径の変化が観察できたことからオストワルド熟成が速く進行することが示された。このことから従来の界面活性剤では見られない動的な特徴を持つ固体界面活性剤材料として Janus 型ナノシートが機能することが示された。

第四章では、片面だけを高分子鎖で修飾することで 2 つの機能を有する Janus 型ナノシートを作製した。ナノシートの片面ではニオブ酸ナノシート表面の負電

荷に由来するカチオン交換能を活用した。ナノシートのもう一方の面では温度応答性高分子鎖を表面開始原子移動ラジカル重合法（ATRP）により生長させ、この温度応答性高分子鎖の分散・凝集状態の変化により、水中からのナノシートの回収を容易にする設計とした。ATRP 開始基を有する有機ホスホン酸で層間 I を修飾した後に、その開始基から *N*-イソプロピルアクリルアミドとヒドロキシメチルアクリルアミドを共重合することにより温度応答性高分子鎖を生長させた。重合前後で P と Nb の組成比に変化がなかったこと、XRD において層間隔を示す回折線が消失したこと、重合反応前後で有機ホスホン酸基が保持されたことと、層間での重合反応の進行により、積層の規則性が消失したことが示された。さらに生成物の層間 II にテトラブチルアンモニウムイオンを導入し、層間 I と層間 II の両方の層間で剥離させた。得られた水分散液は昇温・降温に伴って、吸光度が増加および減少した。この吸光度の変化は Janus 型ナノシートが水中でそれぞれ凝集・分散したことに起因すると考えられる。また Janus 型ナノシート分散液にカチオン性色素であるメチレンブルーを添加すると、吸収波長がシフトしたピークが観察された。この波長より Janus 型ナノシートの未修飾面にメチレンブルーが吸着されたことが確認された。さらに、この分散液の温度を上げて Janus 型ナノシートを沈降させ、得られた上澄み液の吸光度を測定した。その結果溶液中のメチレンブルーの吸光度が低下しており、Janus 型ナノシート表面にメチレンブルーが吸着されたまま沈降したことが分かった。メチレンブルーの回収量は Janus 型ナノシート表面のカチオン交換容量の 3.2 %であった。これにより、Janus 型ナノシートの両面にそれぞれカチオン吸着能と温度応答性の 2 つの異なる機能を付与すること、この 2 つの機能の組み合わせによりカチオン回収材料として機能する Janus 型ナノシートを作製できることが示された。

第五章では以上の結果を総括した。

本研究では有機ホスホン酸を用いることで  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の層間の位置選択的な表面修飾が可能であるという点に着目し、従来の無機 Janus 型ナノシートと比較して適用できる溶媒の選択肢が多くかつ様々な機能が付与可能な無機 Janus 型ナノシートの作製法を提案した。さらにこの方法による Janus 型ナノシートが水中で様々な機能を発現可能であることを示した。すなわち、機能化の 1 例目は 2 種の有機ホスホン酸の親水性および親油性のバランスを調整することで界面活性剤としての機能を有する Janus 型ナノシート、機能化の 2 例目は一方の面でニオブ酸ナノシート由来のイオン交換性と、もう一方の面で温度応答性という、2 つの独立した水中での機能をもつ Janus 型ナノシートである。本研究で示した Janus 型ナノシートの作製法が、用いる有機ホスホン酸の有機基の変更のみによって幅広い機能性を付与できる可能性を有していることから、本合成手法は無機 Janus 型ナノシートの応用展開において重要な役割を果たすと考えられる。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏 名 鈴木 涼子 印

(2020 年 7 月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○論文	<u>Ryoko Suzuki</u> , Mitsuhiro Sudo, Megumi Hirano, Naokazu Idota, Masashi Kunitake, Taisei Nishimi and Yoshiyuki Sugahara, “Inorganic Janus nanosheets bearing two types of covalently bound organophosphonate groups via regioselective surface modification of $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ ”, <i>Chemical Communications</i> , <b>2018</b> , 54, 5756-5759.
○論文	<u>Ryoko Suzuki</u> , Mitsuhiro Sudo, Megumi Hirano, Naokazu Idota, Masashi Kunitake, Taisei Nishimi and Yoshiyuki Sugahara, “Janus Nanosheets Derived from $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ via Regioselective Interlayer Surface Modification”, In <i>Functional Materials</i> , D. R. Sahuin Ed., Intech Open, London (2019). DOI: 10.5772/intechopen.84228
○論文	<u>Ryoko Suzuki</u> , Naokazu Idota, Taisei Nishimi and Yoshiyuki Sugahara, “Dual-functional Janus nanosheets with cation exchangeability and thermo-responsiveness prepared via regioselective modification of $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ ” <i>Chemistry Letters</i> , <i>Accepted</i> .
論文	Nanako Kimura, Yumi Kato, <u>Ryoko Suzuki</u> , Akira Shimada, Sei-ichi Tahara, Teruyuki Nakato, Kimihiro Matsukawa, Pierre Hubert Mutin and Yoshiyuki Sugahara, “Single- and double-layered organically modified nanosheets by selective interlayer grafting and exfoliation of layered potassium hexaniobate”, <i>Langmuir</i> , <b>2014</b> , 30, 1169-1175.
解説	鈴木涼子, 菅原義之, “無機層状物質への有機化合物のグラフト反応による機能性付与”, <i>工業材料</i> , <b>2018</b> , 66(6), 69-72.
講演	須藤充人, 鈴木涼子, 井戸田直和, 國武雅司, 西見大成, 菅原義之, “層状六ニオブ酸塩の層表面修飾によるヤヌス型ナノシートの作製” 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 広島大学, 広島 (2016 年 9 月)
講演	永井友樹, 鈴木涼子, ゲガンレジス, 西見大成, 菅原 義之, “層状六ニオブ酸塩を用いた水分散性ヤヌス型ナノシートの作製” 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム, 名古屋工業大学, 愛知 (2018 年 9 月)
講演	鈴木涼子, 須藤充人, 平野恵, 井戸田直和, 國武雅司, 西見大成, 菅原 義之, “層状六ニオブ酸塩と 2 種の有機ホスホン酸を用いたヤヌス型ナノシートの作製” 第 67 回高分子討論会, 北海道大学, 北海道 (2018 年 9 月)
講演	Tomoki Nagai, <u>Ryoko Suzuki</u> , Régis Guégan, Taisei Nishimi, Emika Onitsuka, Masashi Kunitake, Yoshiyuki Sugahara, “Preparation of water dispersible Janus nanosheets using layered hexaniobate and their interfacial behavior” PACRIM13, Okinawa Convention Center, Okinawa (2019.10)